

12.7.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 02 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 7 6 1 3 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 7 6 1 3 9]

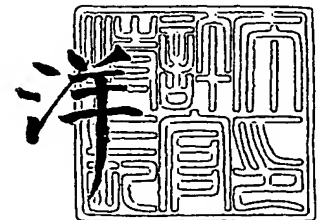
出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 4 4 3 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 2122003JP

【提出日】 平成15年 6月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C02F 1/00

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘3番地 株式会社ダイキン環境
 研究所内

 【氏名】 永井 隆文

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘3番地 株式会社ダイキン環境
 研究所内

 【氏名】 藤井 和久

【特許出願人】

 【識別番号】 000002853

 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065215

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三枝 英二

 【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

 【識別番号】 100076510

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

 【識別番号】 100086427

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706711

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 界面活性剤回収法****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 少なくとも 1 種の界面活性剤を含む水—非水溶媒系から界面活性剤を回収する方法であって、該水—非水溶媒系を脱水剤と接触させて水を除き、界面活性剤を回収する方法。

【請求項 2】 水—非水溶媒系が、水と水非混和性溶媒の水—非水溶媒 2 相系に少なくとも 1 種の界面活性剤を配合してミセル、エマルジョンまたは均一分散系としたものである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 水—非水溶媒系が界面活性剤以外の成分を含み、該成分を水とともに或いは水と別々に吸着除去する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 界面活性剤がフッ素系界面活性剤である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】 界面活性剤としてフッ素系界面活性剤と非フッ素系界面活性剤を配合し、これら界面活性剤の混合物を回収する請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 さらに助溶媒（エントレナー）を含む請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】 非水溶媒が液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素である請求項 1～6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】 少なくとも 1 種の界面活性剤の共存下に液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素—電解質水溶液系中で、電気化学反応を行い、反応後の処理液を脱水処理し、界面活性剤を含む二酸化炭素を回収・再利用する、界面活性剤の回収・再利用方法。

【請求項 9】 電気化学反応がめっきである請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】 少なくとも 1 種の界面活性剤、水および液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素を含む水—非水溶媒系を用いて、精密機械部品あるいは半導体ウエハを洗浄、乾燥または脱水処理し、該水—非水溶媒系を脱水剤と接触させて水を除き、界面活性剤を回収する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は界面活性剤を利用した化学プロセスにおいて、使用後の界面活性剤を回収リサイクルする、環境調和技術に関する。特に、超臨界二酸化炭素を代替溶媒として利用する際に必須である界面活性剤を、使用後に回収する技術に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】

近年、環境問題へ一般市民の感心が高まるなかで、化学物質の安全性に対する危惧が懸念されている。このような潮流の中で有機溶媒を環境負荷の少ない二酸化炭素などの代替溶媒に代えていこうという技術開発が進められている。しかしながら二酸化炭素は極性が低いなどにより、水を初めとした極性物質、ないしは高分子化合物の溶解度が非常に低い。その溶解度の課題点を解決するために、二酸化炭素への親和性の有る界面活性剤の利用が提案されており、界面活性剤の開発およびそれを利用した新システムの開発が活発に行なわれている。界面活性剤としては、ポリオキシアルキレン、ポリシロキサン、有機フッ素化合物が知られているが、このうちでフッ素化合物が最も機能的に優れている。しかしながらフッ素化合物は一般に高価であり、また廃棄の問題などの使用による環境負荷が他の2種類の化合物より大きいため、使用後のリサイクル法は大きな課題である。現在フッ素化合物の開発とそれらを利用した超臨界二酸化炭素利用システムの開発が進められているが、界面活性剤の回収に関する有効な技術は確立されていない。これまでに、圧力操作により界面活性剤の溶解度を下げて析出させ、回収する方法のみしか知られていない（非特許文献1）。

【0003】

一方、これまでに開示されている界面活性剤の分離回収方法は、界面活性剤を含んだ水溶液中から、廃水処理において課題となる界面活性剤を除去するための方法である。これまでに知られている技術を以下に例示すが、本発明者らが望む、非水溶媒中に水が分散した逆ミセル型エマルジョンから界面活性剤のみを、再利用可能な純度で回収できる方法は存在しない。さらに超臨界二酸化炭素のよう

に高圧下の系内で、効率良く回収-再利用できるシステムに関する技術も存在しない。

【0004】

既存の回収方法を以下に列挙する：

1) 塩析あるいは吸着剤、凝集剤の添加による界面活性剤の析出。

塩や凝集剤を除いて界面活性剤を精製する必要がある。

特許文献 1, 2

2) 蒸留により水を除く。

多くの熱エネルギーが必要であり、時間もかかり、さらに界面活性剤を高純度に回収することは出来ない。また超臨界CO₂装置には組み込めない。

特許文献 3, 4

3) 遠心分離する。

遠心分離後の汚れ成分を含んだ界面活性剤を、再度別法で精製する必要がある。

また水を完全には除けない。時間が掛かる上、遠心分離装置が必要であり、超臨界CO₂装置には組み込めない。

特許文献 5

4) 分離膜による分離（限外濾過膜、逆浸透膜、イオン交換膜）。

高価な膜分離装置が必要。限外濾過ないし逆浸透膜では完全に水を除去は出来ない（界面活性剤の濃縮水溶液の形でしか得られない）。イオン交換膜ではニオン系には適応できない。またイオン系界面活性剤でも、膜に吸着した界面活性剤の抽出精製工程が必要。さらには有機膜では超臨界CO₂中での耐久性が問題。

特許文献 6 ~ 10

5) 冷却して界面活性剤を析出させる。

冷却エネルギーが必要で、時間が掛かかる。固体の不純物も一緒に析出するので界面活性剤の精製工程が必要。

特許文献 11, 12

6) 電場を掛けて界面活性剤の電荷を中和して、界面活性剤を含む油性成分と水に分離する。

ニオン系には応用が難しく、電解の装置が必要でさらに操作が煩雑で時間が掛かる

。超臨界CO2装置には組み込むのは困難。

特許文献 1 3, 1 4

7) 温度を曇り点以上に挙げて、界面活性剤の水溶性を下げることにより分離する。

時間が掛かり、汚れ成分との分離が必要。また完全に水を除くことは無理。

特許文献 1 5 ~ 2 0

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】 特許2881384

【 0 0 0 6 】

【特許文献 2】 特開2000-093944

【 0 0 0 7 】

【特許文献 3】 特開平05-140779

【 0 0 0 8 】

【特許文献 4】 特開平08-164301

【 0 0 0 9 】

【特許文献 5】 特許3382462

【 0 0 1 0 】

【特許文献 6】 特開平10-230149

【 0 0 1 1 】

【特許文献 7】 特開2002-058966

【 0 0 1 2 】

【特許文献 8】 特開平05-317654

【 0 0 1 3 】

【特許文献 9】 特開2002-059160

【 0 0 1 4 】

【特許文献 1 0】 特開平08-020611

【 0 0 1 5 】

【特許文献 1 1】 特開2000-210679

【 0 0 1 6 】

【特許文献 1 2】 特開平08-155205

【0 0 1 7】

【特許文献 1 3】 特許3358786

【0 0 1 8】

【特許文献 1 4】 特開平09-164303

【0 0 1 9】

【特許文献 1 5】 特開平11-033505

【0 0 2 0】

【特許文献 1 6】 特開平06-063534

【0 0 2 1】

【特許文献 1 7】 特開平05-269456

【0 0 2 2】

【特許文献 1 8】 特開平08-259471

【0 0 2 3】

【特許文献 1 9】 特開平08-332305

【0 0 2 4】

【特許文献 2 0】 特開2003-088879

【0 0 2 5】

【特許文献 2 1】 特開 2 0 0 1 - 2 4 7 5 1 9

【0 0 2 6】

【非特許文献 1】 J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 11902 ; Chem. Eng., 2000, 72

【0 0 2 7】

【課題を解決するための手段】

以上述べたように、これまでには超臨界二酸化炭素中で界面活性剤を回収するには、圧力操作により界面活性剤の溶解度を低下させ、析出後に分離してから、再度界面活性剤を溶解して再利用するという、非常に時間の掛かる煩雑な手法に頼らざるを得なかった。ところで、超臨界二酸化炭素を代替溶媒としたエステル化反応において副生する水を、脱水剤を共存させて高圧を維持したまま除去して、目的化合物の収率を向上させる技術が報告された（特許文献 2 1）。

【0028】

本発明者は、この知見に基づき、超臨界二酸化炭素システム中で界面活性剤以外の物質を吸着剤等により除去し、界面活性剤のみを二酸化炭素に溶解したまま再利用できる方法を完成した。

本発明は、以下の方法に関する。

項 1. 少なくとも 1 種の界面活性剤を含む水—非水溶媒系から界面活性剤を回収する方法であって、該水—非水溶媒系を脱水剤と接触させて水を除き、界面活性剤を回収する方法。

項 2. 水—非水溶媒系が、水と水非混和性溶媒の水—非水溶媒 2 相系に少なくとも 1 種の界面活性剤を配合してミセル、エマルジョンまたは均一分散系としたものである項 1 に記載の方法。

項 3. 水—非水溶媒系が界面活性剤以外の成分を含み、該成分を水とともに或いは水と別々に吸着除去する、項 1 に記載の方法。

項 4. 界面活性剤がフッ素系界面活性剤である項 1 に記載の方法。

項 5. 界面活性剤としてフッ素系界面活性剤と非フッ素系界面活性剤を配合し、これら界面活性剤の混合物を回収する項 1～3 のいずれかに記載の方法。

項 6. さらに助溶媒（エントレナー）を含む項 1～5 のいずれかに記載の方法。

項 7. 非水溶媒が液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素である項 1～6 のいずれかに記載の方法。

項 8. 少なくとも 1 種の界面活性剤の共存下に液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素—電解質水溶液系中で、電気化学反応を行い、反応後の処理液を脱水処理し、界面活性剤を含む二酸化炭素を回収・再利用する、界面活性剤の回収・再利用方法。

項 9. 電気化学反応がめっきである項 8 に記載の方法。

項 10. 少なくとも 1 種の界面活性剤、水および液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素を含む水—非水溶媒系を用いて、精密機械部品あるいは半導体ウエハを洗浄、乾燥または脱水処理し、該水—非水溶媒系を脱水剤と接触させて水を除き、界面活性剤を回収する方法。

【0029】

【発明の実施の形態】

本発明の水—非水溶媒系において、非水溶媒は水と非混和性であり、水と非水溶媒を混合すると2相に分離する溶媒を意味する。本発明では、特に超臨界状態で水と二相分離する非水溶媒が好ましく、例えば二酸化炭素、三フッ化メタン、エタン、プロパン、ブタン、ベンゼン、メチルエーテル、クロロホルム、ジフルオロメタン、メタン、エチレン、プロペン、ヘキサン、が好ましく例示され、特に二酸化炭素と三フッ化メタンが好ましい。

【0030】

水—非水溶媒系の水の含有量は、通常0.01～99.9重量%程度、好ましくは1～90重量%程度である。

【0031】

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、これらを少なくとも1種使用できる。好ましい界面活性剤はノニオン界面活性剤である。また、フッ素系界面活性剤が好ましく、特にフッ素系のノニオン界面活性剤が好ましい。

【0032】

本発明で特に好ましいフッ素系界面活性剤としては、疎水性基としてペルフルオロポリエーテル基を有し、かつ、親水性基としてポリオキシアルキレン基を有する界面活性剤が挙げられる。

【0033】

本発明の溶媒系は、界面活性剤を含まない状態で2相系であり、界面活性剤を添加することで、ミセル（ミセル構造）、乳濁（エマルション）、分散等の状態になるものである。

【0034】

脱水剤としては、モレキュラーシーブス、ゼオライト、五酸化二リン、塩化カルシウム、硫酸マグネシウムなどの脱水剤が挙げられるが、これら以外の脱水剤も広く使用できる。

【0035】

助溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の直鎖状カーボネート、アセトンなどの低級ケトン、アセトニトリルなどのニトリル、ジメトキシエタン、酢酸などが例示される。

【0036】

界面活性剤以外の成分としては、電解質（アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の塩化物、臭化物、ヨウ化物等のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の有機酸塩、金属酸化物、金属水酸化物など）、セラミック粒子、金属粒子、タンパク質、脂質などの生体成分などが例示される。

【0037】

またフッ素系界面活性剤以外の界面活性剤としては、一般の炭化水素系界面活性剤やシロキサン系界面活性剤が挙げられるが、二酸化炭素中での使用を考慮すれば、シロキサン系界面活性剤やポリオキシアルキレン基を有する界面活性剤が望ましい。

【0038】

以下において、非水溶媒として超臨界二酸化炭素を使用する場合について例示するが、他の溶媒を使用した場合であっても同様に界面活性剤を回収することができる。

【0039】

ノニオン系界面活性剤を使用した際の、二酸化炭素中に形成した水—二酸化炭素ミセル中から、界面活性剤のみを回収再利用するには、脱水剤を含んだカラムを高圧系に取り付け、高圧流体を循環ポンプで循環させることにより脱水を行なえる。

【0040】

また系中に金属イオンを含む場合では、脱水剤とイオン交換樹脂ないしはイオン交換膜を組み合わせて利用することにより、水とイオンのみを除去し、界面活性剤を回収リサイクルすることができる。ここで使用できるイオン交換樹脂としてはアンバーライトIR-120, 200系、XT-1000, 5000系、IRA-400, 900系などが挙げられるが、これに限らない。これ以外の化合物の場合でも、吸収剤と二酸化炭素中への界

面活性剤の溶解吸着性の差を利用して、界面活性剤のみを二酸化炭素中に回収することが可能である。

【0041】

またアニオン系界面活性剤を使用する場合では、カチオン交換イオン交換樹脂の使用により、さらにカチオン系界面活性剤を使用する場合ではアニオン交換イオン交換樹脂の使用により界面活性剤だけを二酸化炭素中に回収することが可能である。

【0042】

またさらにこの方法は非水溶媒が二酸化炭素だけでなく、一般の有機溶媒を使用した、逆ミセル型のエマルジョンから界面活性剤を回収するためにも利用することが出来る。

【0043】

このようなエマルジョンは以下に示すような化学プロセスに応用することが出来、本発明はこれらの化学プロセスの効率化に大きく寄与できる。

- 1) 抽出 (天然物抽出、廃水処理)
- 2) 洗浄 (特に精密機械部品、半導体ウエハの洗浄、乾燥、脱水処理)
- 3) 分析 (定性、定量)
- 4) 化学反応 (低分子合成、高分子合成、高分子加工)
- 5) 材料合成 (微粒子、ナノ加工物)
- 6) 表面処理 (めっき)

【0044】

【発明の効果】

本発明によれば、水および水非混和性溶媒を含む溶媒系から、界面活性剤を容易に回収リサイクルすることができる。

【0045】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。

実施例 1

窓付き耐圧セル (30mL) 系にステンレスカラム (6φX50mm) を接続した。

カラム中には予め乾燥したモレキュラーシーブス 3A を 750mg 入れてある。
装置内にフッ素系界面活性剤 $F-(CF(CF_3)CF_2O)-CF(CF_3)COONH_4$ (440mg; 二酸化炭素に対して 1.4wt%) と水 260mg を導入した。装置内に二酸化炭素を導入し、50℃ で 250 気圧にした (この条件でミセル形成時に溶解する水量は 180mg)。循環ポンプにより系内容物を循環させて 10 時間経過を観測した。系内に溶解しないで残っている水が存在しないことを、目視観測により確認した (モレキュラーシーブスにより系内の水が除かれていることが判る)。試験後、カラム中のモレキュラーシーブス 3A をメタノール 300mg で洗浄した。洗浄液乾燥後のスペクトル分析 (NMR, IR) により、界面活性剤がモレキュラーシーブスにほとんど吸着されていないことを確認した。

実施例 2

窓付き耐圧セル (30mL) 系にステンレスカラム (6φX50mm) を 2 本接続した。カラム中には予め変換したアンバーリスト IR-122 および IRA-400 をそれぞれ 500mg 入れてある。この装置内にフッ素系界面活性剤 $F-(CF(CF_3)CF_2O)-CF(CF_3)COO(CH_2CH_2O)CH_3$ (440mg; 二酸化炭素に対して 1.4wt%) と 1% 食塩水を 100mg 加えた。装置内に二酸化炭素を導入し、50℃ で 250 気圧にし、循環ポンプにより系内容物を 10 時間循環させた。試験後、カラム中のアンバーライトをメタノール 300mg で洗浄した。洗浄液乾燥後のスペクトル分析 (NMR, IR) により、界面活性剤がアンバーライトにほとんど吸着されていないことを確認した。

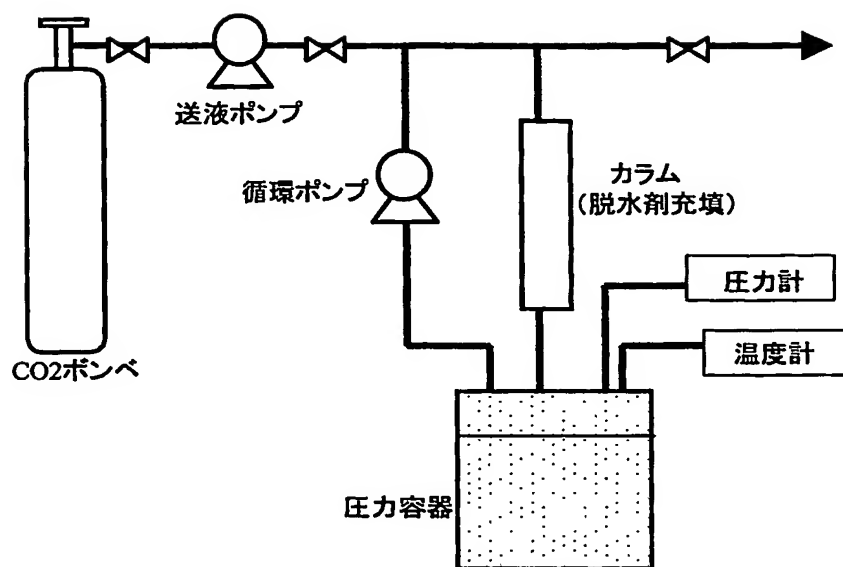
以上の結果から、吸着剤の使用によりミセル中から界面活性剤を効率良く回収することが確認された。

【図面の簡単な説明】

【図 1】系中から水を除くための脱水剤を充填したカラムを備えた測定用高圧装置を示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水と水非混和性溶媒を含む溶媒系から界面活性剤を回収する。

【解決手段】 少なくとも 1 種の界面活性剤を含む水—非水溶媒系から界面活性剤を回収する方法であって、該水—非水溶媒系を脱水剤と接触させて水を除き、界面活性剤を回収する方法。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 1 7 6 1 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社